

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219875

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl. C09K 3/18
B05D 7/24
C07F 7/12
C07F 7/18

(21)Application number : 11-024463

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROAKI
KAMIYA KAZUTAKA
TERANISHI TOYOYUKI

(54) PRODUCTION OF WATER REPELLENT FILM COATED ARTICLE, WATER REPELLENT FILM COATED ARTICLE AND COMPOSITION FOR WATER REPELLENT FILM COATED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water repellent article excellent in durability in excellent productivity without requiring wiping up after coating operation.

SOLUTION: This method for producing a water-repellent film-coated article comprises applying a coating solution obtained by dissolving a fluoroalkyl group-containing silane compound and an acid into ≤ 4 C chain saturated monohydric alcohol solvent to a substrate and drying the coating solution. In the method, the coating solution comprises (A) 0.00005-0.005 wt.% (expressed in terms of silica) fluoroalkyl group-containing silane compound, (B) 0.001-3 N acid, (C) 0-20 wt.% water and (D) the balance of the alcohol and the coating and drying are carried out by forming coating film having uniform wet thickness onto the substrate and then allowing the above coating film and the substrate to stand and drying the coating film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219875

(P 2 0 0 0 - 2 1 9 8 7 5 A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000. 8. 8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/18	104	C09K 3/18	104 4D075
B05D 7/24	302	B05D 7/24	302 Y 4H020
			302 L 4H049
C07F 7/12		C07F 7/12	Q
7/18		7/18	E
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全10頁)			

(21) 出願番号 特願平11-24463

(22) 出願日 平成11年2月1日 (1999. 2. 1)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 山本 博章

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 神谷 和孝

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水膜被覆物品を製造する方法、撥水膜被覆物品および撥水膜被覆用液組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗布作業後に拭き上げを要せず、耐久性に優れた撥水性物品を優れた生産性で提供すること。

【解決手段】 フルオロアルキル基含有シラン化合物、および酸を、炭素数が4以下の鎖式飽和1価アルコール溶媒に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撥水膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は

(A)フルオロアルキル基含有シラン化合物 (シリカ換算) 0.00005~0.005重量%、(B)酸 0.001~3規定、(C)水 0~20重量%、および(D)前記アルコール残部、からなり、前記塗布および乾燥は、一様なウェット厚みの塗布膜を前記基材上に形成させ、ついで前記塗布膜および基材をそのまま静置して乾燥することにより行うことを特徴とする撥水膜被覆物品を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオロアルキル基含有シラン化合物および酸を、炭素数が4以下の鎖式飽和1価アルコール溶

媒に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撥水膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は

- (A) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.00005～0.005重量%、
(B) 酸 0.001～3規定、
(C) 水 0～20重量%、および
(D) 前記アルコール 残部

からなり、前記塗布および乾燥は、コーティング液の表面張力を利用して一様なウェット厚みの塗布膜を前記基

材上に形成させ、ついで前記塗布膜および基材をそのまま静置して乾燥することにより行うことを特徴とする撥水膜被覆物品を製造する方法。

【請求項2】 前記コーティング液および前記基材への塗布ウェット厚みは、前記フルオロアルキル基含有シラン化合物が、前記塗布のウェット膜中に、シリカ換算で、基材の単位表面積あたり、0.3～3.0mg/m²含有されるように調整されている請求項1記載の撥水膜被覆物品を製造する方法。

- (A) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.00005～0.005重量%、
(B) 酸 0.01～1規定、
および
(C) 水 0～5重量%

を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品を製造する方法。

【請求項6】 前記コーティング液は、水分含有量の0.3倍以上の濃度を有する酸およびフルオロアルキル基含有シラン化合物を溶媒に溶解したものである請求項1～5のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品を製造する

方法。

【請求項7】 前記コーティング液は0～3のpHを有する請求項1～6のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品を製造する方法。

【請求項8】 前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、フルオロアルキル基を含有し、かつ、アルコキシル基、アシロキシ基、または塩素基を含有するものであ

- (A) フルオロアルキル基含有シラン化合物
(シリカ換算) 0.00005～0.005重量%、
(B) 酸 0.001～3規定、
(C) 水 0～20重量%、および
(D) 炭素数が4以下の鎖式飽和1価アルコール 残部

からなる撥水膜被覆用液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に撥水膜を被覆した物品を製造する方法、撥水膜被覆物品および撥水膜被覆用液組成物に関する。

【0002】

【請求項3】 前記基材への塗布ウェット厚みは、前記コーティング液のフルオロアルキル基含有シラン化合物(シリカ換算)含有量をP重量%として、(0.03/P)μm～(0.3/P)μmである請求項1または2に記載の撥水膜被覆物品を製造する方法。

【請求項4】 前記塗布は、ディップコーティング、フローコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、またはロールコーティングによりなされる請求項1～3のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

【請求項5】 前記コーティング液は、

る請求項1～7のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

【請求項9】 前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランまたはヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランである請求項8記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

【請求項10】 前記基材は、透明なガラス板である請求項1～9のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の方法で得られる撥水膜被覆物品。

【請求項12】

【従来の技術】 ガラス板その他の基材の表面に撥水性被膜を形成させるための撥水处理剤として、フルオロアルキルシラン系化合物を含有する撥水处理剤が知られている。例えば、特開平5-311156号公報には、フルオロアルキルシランを1.0～10重量%、酸触媒を0.01～5重量%、水を0.01～40重量%含有するアルコール溶液からなる撥水处理剤が開示されてい

【0003】また、特開平10-219235号公報には、フルオロアルキルシラン、水、親水性有機溶媒と、該親水性有機溶媒よりも高い沸点を有する化合物とを含有する撥水処理剤が開示されている。

【0004】そして、特開平9-104861号公報には第1液としてフルオロアルキルシランを含有する撥水処理液にて処理した後、第2液として低級アルコール水溶液で仕上げ処理を行う2液タイプの撥水処理剤が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-311156号公報に開示される方法にあつては、また撥水処理剤を塗布する工程において、処理基板に余剰な撥水成分が残留し、それが白濁の原因になり、また初期撥水性能が低下する原因となるため、塗布膜の乾燥後にその表面を、溶媒を染み込ませた布で拭いてその残留物を除去す

(A) フルオロアルキル基含有シラン化合物

(シリカ換算) 0.00005~0.005重量%、

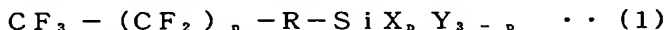
(B) 酸 0.001~3規定、

(C) 水 0~20重量%、および

(D) 前記アルコール 残部

からなり、前記塗布および乾燥は、コーティング液の表面張力を利用して一様なウェット厚みの塗布膜を前記基材上に形成させ、ついで前記塗布膜および基材をそのまま静置して乾燥することにより行うことを特徴とする撥水膜被覆物品を製造する方法である。

【0009】本発明におけるフルオロアルキル基含有のシラン化合物としては、フルオロアルキル基を含有し、



【0010】(ここで、nは0から12の整数、好ましくは3から12の整数、Rは炭素原子数2~10の二価の有機基(例えばメチレン基、エチレン基)、またはケイ素原子および酸素原子を含む基、XはHまたは炭素原子数1~4の一価炭化水素基(例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリル基)もしくはこれらの誘導体から選ばれる置換基、または水素、pは0、1または2、Yは炭素原子数が1~4のアルコキシ基、アシロキシ基、又はハロゲン原子)

【0011】上記化学式(1)の化合物の例としては、次のものを挙げる事ができる。

【化2】 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【化3】 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【化4】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【化5】 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【化6】 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



【0012】これらの中では、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、(ヘプタデカフルオロデシルトリ

る表面処理工程(以降、「拭き上げ工程」という)が必要である。このような「拭き上げ工程」はコスト高の原因にもなる。

【0006】特開平10-219235号公報や特開平9-104861号公報に開示される方法にあつては、余剰な撥水成分を除去する拭き上げ工程は容易になっているが、その工程を省略できるものではない。

【0007】本発明は、上記課題を解決し、かつ高い耐久性能を有する撥水性物品を、拭き上げ工程を必要とせずに、優れた生産性で製造することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、フルオロアルキル基含有シラン化合物および酸を、炭素数が4以下の鎖式飽和1価アルコール溶媒に溶解したコーティング液を基材に塗布、乾燥する撥水膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は

かつ、アルコキシ基、アシロキシ基、または塩素基を含有するシラン化合物を好ましく使用することができ、例えば下記化学式(1)で示される化合物を挙げることができる。これらの中から、単独でまたは複数の物質を組み合わせ使用することができる。

【化1】

【化7】 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

【化8】 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

【化9】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

【化10】 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

【化11】 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

【化12】



【化13】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

【化14】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOC}$
 $\text{H}_3)_2$

【化15】

メトキシシラン)および $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$

SiCl_4 、(ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン) および $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ が特に好ましい。

【0013】本発明における酸触媒の種類としては、常温の乾燥で揮発して膜中に残らないという観点から、塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸等の揮発性の酸が好ましく、なかでも、高い揮発性を有し、取り扱う際にも比較的安全な塩酸が特に好ましい。

【0014】また、溶媒としては、酸が溶解しやすいアルコール系溶媒、特にメタノール、エタノール、1-ブ
10 ロパノール、2-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールような炭素数が4以下の鎖式飽和1価アルコールが、常温における蒸発速度が大きいので用いられる。

【0015】本発明において、上記コーティング液中の酸触媒の濃度を0.001~3規定に保つことにより、コーティング液のpHが0~3となり、特にpHが約2
20 のときに、アルコキシル基の加水分解反応、および脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなり、コーティング液が塗布された直後に急激にこれらの反応が進行する。コーティング液中の酸の好ましい濃度は0.010~1規定である。

【0016】触媒として添加する酸は、水分含有量の0.3倍以上の高い濃度を有することが、上記コーティング液中の酸の濃度を維持するために好ましい。すなわち、水溶液の状態の塩酸を使用するときは、23.1%以上の濃度を有する高濃度の酸、例えば約6.3規定以上の塩酸水溶液であることが好ましい。またエタノールに溶解した状態の酸を触媒として添加するときには、エ
30 タノール溶液が例えば0.5重量%の水分を含有しているとすれば、エタノール溶液中の塩酸の濃度は0.15重量% (塩酸では0.04規定) 以上であることが好ましい。

【0017】コーティング液中のフルオロアルキル基含有シラン化合物の濃度は低すぎると撥水性が低下し、高すぎると余剰の成分が表面に残るため、塗布後の透明性を低下させる。また塗布法としてフローコート法を用いる場合には、濃度が高すぎると、溶媒の乾燥中にコー
40 ティング液がはじかれて均一塗布ができないことがある。コーティング液中のフルオロアルキル基含有シラン化合物の好ましい濃度範囲は、シリカに換算して、0.0005~0.005重量%、好ましくは0.0005~0.005重量%である。さらに好ましくは0.001~0.003重量%である。

【0018】コーティング液中に多量の水が存在すると、塗布前のコーティング液中で、フルオロアルキル基含有シラン化合物の加水分解反応が促進され、かつ脱水縮合反応が起こりやすくなって、基材表面と撥水膜との間の結合が弱められ、またコーティング液塗布後の乾燥の際に膜厚のムラが生じ易くなる。なお、この膜厚のム
50

ラは、コーティング液の塗布膜中に含まれるアルコールおよび水のうち、アルコールは先に揮発するが、アルコールに比べて揮発性の低い水が塗布膜の乾燥中に残りやすく、形成された撥水膜の上で水がはじかれて水滴として膜上に偏在するために生じると推定される。従って、コーティング溶液中の水の濃度はできるだけ小さい方が好ましく、具体的には、コーティング液中の水の濃度は0~20重量%であることが好ましく、0~10重量%であることがさらに好ましく、0~5重量%であることが最も好ましい。このようにコーティング溶液中の水の濃度を維持することにより、上記のコーティング液のpH維持およびコーティング液中のフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその加水分解物の濃度維持と相俟って、アルコキシル基の加水分解反応、およびこの脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなるので好ましい。コーティング液中の水の濃度がゼロであっても、基材に塗布された後の塗布膜には空気中の水分が吸収されるので加水分解反応が阻害されることはない。溶媒のアルコール中には元々若干の水が含まれ、また、酸は水溶液の形で添加することが多いので、コー
ティング液中の水の濃度は通常は0.1重量%以上となる。

【0019】上記コーティング液が基材に塗布されると、塗布されて膜状となった液の比表面積が増大するので、膜中の溶媒が急速に蒸発して、フルオロアルキル基含有シラン化合物およびその加水分解物の塗膜中濃度が急に高くなり、それまで抑制されていた加水分解反応および脱水縮合反応が急激に起こってシロキサン結合(Si-O-Si)が塗布膜内で多数生成され、その結果、基材表面と撥水膜との間の結合が強固な膜が形成される。このように、本発明においては、基材に塗布されたウェットな膜中に、撥水性を示すのに必要でかつ十分な量のフルオロアルキルシラン化合物が含有されているので、処理した基材が余剰な撥水成分のために白く濁ることもなく、余剰な撥水成分を除去する工程も不要となる。また成膜時の反応性が高く、室温で反応して、非常に強固な膜が形成される。

【0020】更に、本発明では、一様なウェット厚みの塗布膜を前記基材上に形成させ、ついで前記塗布膜および基材をそのまま静置して乾燥するので、塗布膜表面は平滑であり、また成膜時に自然に撥水基を配向させるため、従来のように後から化学吸着や「塗り込み法」等で撥水処理するよりも配向性の良い撥水層を形成することができると考えられる。従って本発明によれば、撥水被膜表面の撥水基密度が高く、撥水基の配向性も優れ、更に表面の平滑性の効果が合わさって、優れた耐候性、耐擦傷性が得られる。そして拭き上げを要することなく、透明度が高く、曇価で表して1.0%以下、特に0.5%以下の透明度を有する撥水膜が得られる。

【0021】本発明において、コーティング液は、アル

コール溶媒にフルオロアルキル基含有シラン化合物を添加し、10秒～60分間攪拌し、ついでこれに酸触媒を添加し、10秒～60分間攪拌することにより調製される。このコーティング液の寿命は比較的に長い、比較的酸触媒量が少ない場合や水分量が多い場合は、塗布前のコーティング液中で加水分解、縮重合反応が進み過ぎるおそれがあるので、調製後2時間以内に塗布した方が好ましい。上記調製されたコーティング液を基板表面に塗布した後、室温で10秒～10分間乾燥して溶媒を蒸散させることにより撥水性物品が得られる。

【0022】また、本発明では、成膜時に自然に撥水基を配向させるため、コーティング液の塗布方法としては、コーティング液を基材に塗布後、コーティング液の表面張力を利用して一様なウェット厚みの塗布膜を形成させた後、乾燥する方法を用いる。コーティング液を塗布して、溶媒が揮発、乾燥してしまう前にコーティング液が表面張力により平滑化され、一様なウェット厚みの塗布膜が形成されることが必要である。例えば塗布方法としてはディップコーティング、フローコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、刷毛塗りコーティングなどが挙げられるが、フルオロアルキルシラン化合物を効率よく塗布するためには、フローコーティングが好ましい。

【0023】フローコーティングは、流出ノズル孔からコーティング液を流すように基材へかけて塗布し、余剰のコーティング液を塗布面から自然に落として、静置して乾燥させる塗布方法である。基材を保持する角度は塗布面と水平面のなす角を傾斜角と規定すると、傾斜角は0度から90度までのいずれでもよいが、塗布膜の平滑性が良くなるので、60度以上が好ましい。

【0024】また、上記いずれの塗布方法においても、「静置」とは、塗布されたウェットな塗布膜がコーティング液の表面張力を利用して一様な厚みになるようにし、その状態で乾燥させることであり、例えば、搬送速度6m/分程度であれば基材を搬送させながらであっても実質的に静置していることとなる。

【0025】コーティング液を染み込ませた布で拭く、いわゆる「塗り込み法」は、一様なウェット厚みの塗布膜を形成させることができないので、好ましくない。しかし、例えば、コーティング液を染み込ませた布を使っても、多量の塗布液を基材に塗布して、ウェットな塗布膜が表面張力により一様な膜を形成するようにして乾燥すれば適用可能である。

【0026】前記コーティング液および前記基材への塗布ウェット厚みは、フルオロアルキル基含有シラン化合物が、前記塗布のウェット膜中に、シリカ換算で、塗布基材の単位表面積(m^2)あたり、0.3～3.0mg/ m^2 含有するように調整されることが好ましい。0.3mg/ m^2 未満では撥水性が低下し易く、3.0m

g/ m^2 を超えるとフルオロアルキル基含有シラン化合物の加水分解・縮合物の余剰の成分が表面に残るため、塗布後の透明性が低下しやすくなる。また前記基材への塗布ウェット厚みは、塗布方法によって異なるが、上記と同様の理由で、前記コーティング液のフルオロアルキル基含有シラン化合物(シリカ換算)含有量をP重量%として、 $(0.03/P)\mu\text{m} \sim (0.3/P)\mu\text{m}$ であることが好ましい。塗布ウェット厚みは上記の範囲の中で通常は10～1000 μm の範囲とすることが好ましい。

【0027】本発明では、前記撥水处理液を基材表面に塗布し、その塗布したウェットな膜および基材を、そのまま静置した状態で、室温または150℃以下の温度で乾燥する。フローコート法は基材の表面に撥水膜と基材表面との結合強度を更に高くする目的で、この乾燥の後に、または乾燥せずに、その乾燥温度よりも高く300℃以下の温度で焼成することも可能である。

【0028】本発明における基材としては、ガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の、透明または不透明の板状体、棒状体その他の種々の形状のものが挙げられる。これらの中で、透明性が特に要求される、自動車の窓ガラス、サイドミラー、およびショーウィンドウのような建築用ガラス板などの基材が好ましく用いられる。基材の表面に親水性基が少ない場合には、その表面を予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化したり、あるいは、基材表面を酸素を含む雰囲気中で200～300nm付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、表面処理を行うことが好ましい。

【0029】また本発明においては、さらなる耐久性改善のため、基材表面に下地層として金属酸化物層を形成しておいてから撥水膜を形成させても良い。下地層の形成方法としては、例えば、ゾルゲル法を用いてシリカを主成分とする金属酸化物層を形成したり、スパッタ法やCVD法によりシリカや、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア等の金属酸化物層を形成したり、また液相成膜法と呼ばれる飽和ケイフッ化水素酸の溶液にアンモニアなどを添加してシリカ層を析出させる方法を用いたものなどが挙げられる。また、下地層の表面形状については、平滑、凸形状、凹凸形状、多孔質等、どのような形状でも構わない。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。各実施例および比較例で次のような材料を使用した。

エタノール；含有水分量0.35重量%。

ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン； $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ （信越シリコン製）。

ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン； $(\text{CF}_3$

(CF_2)₇(CH_2)₂ SiCl_3 、信越シリコーン製)。

濃塩酸; 35重量%、関東化学製。

ガラス基板: 3mm×150mm×150mmの寸法のソーダ石灰珪酸塩ガラス組成のフロートガラス板。

ポリジメチルシロキサン: 粘度50cs、東レ・ダウコーニング・シリコーン製、「SH200」

【0031】[実施例1] エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.02gを添加し、30分間攪拌し、次いで濃塩酸 2gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.0021重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、0.19規定の塩酸濃度、1.6重量%の水分濃度を有しており、約0.72のpHを有していた。なお上記水分は濃塩酸、エタノールから由来するものである。洗浄したガラス基板を傾斜角90度(基板面が鉛直)に保持し、基板の表面上に、この撥水被覆用溶液を、湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布した。塗布直後の膜厚(ウェット膜厚)は約45μmであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、約0.9mg/m²が含まれていた。この膜を室温で約1分乾燥させて、透明な撥水性ガラス板を得た。

【0032】得られた撥水性ガラス板について、水の接触角を接触角計(CA-DT、協和界面科学(株)製)を用いて、2mgの重量の水滴による静的接触角として測定した。この接触角の値が大きいほど、静的な撥水性が優れていることを表している。また、得られた撥水性ガラス板について、水滴が撥水性ガラス板の表面を転がる性能を臨界傾斜角として評価した。これは、水平に配置した撥水性ガラス板表面に直径5mmの水滴を置き、撥水性ガラス板を徐々に傾斜させて、その表面に置かれた水滴が転がり始めるときのガラス板の傾斜角度(臨界傾斜角)を測定した。臨界傾斜角が小さい程、動的な撥水性が優れており、例えば走行中の自動車のフロントガラス窓に付着した雨滴が飛散しやすくなって運転者の視界が妨げられないことを表している。また塗布後の撥水性ガラスの透明性は積分球式光線透過率測定装置(スガ試験機(株)製、HGM-2DP)を用いて曇価(ヘイズ率)を測定し評価した。

【0033】得られた撥水性ガラスの水の接触角は107度であり、曇価は0.3%であり、臨界傾斜角は14度であった。

【0034】[実施例2] 実施例1の撥水被覆用溶液の調合でヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの使用量0.02gに代えて0.005gとした以外は、実施例1と同様にして撥水被覆用溶液を調合した。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。

【0035】洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30

%、室温で上記撥水被覆用溶液をスプレー法にて塗布し、約200μmのウェット厚みの塗膜を得、室温で約3分乾燥させ、透明な撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスの水の接触角はそれぞれ107度、曇価は0.3%であった。なお、塗布直後の膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、1.1mg/m²が含まれていた。

【0036】[実施例3] エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.04gを添加し、30分間攪拌し、次いで濃塩酸 5.0gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。洗浄したガラス基板を、湿度30%、室温下で、上記撥水被覆用溶液の浴に浸漬させ、120cm/分の速度で引き上げて、室温で約1分乾燥させて撥水性ガラス板を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。

【0037】得られた撥水性ガラスの水の接触角は107度、曇価は0.3%であった。なお、塗布直後の膜厚(ウェット膜厚)は約20μmであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、約1.0mg/m²が含まれていた。

【0038】[実施例4] 実施例1の撥水被覆用溶液の調合において、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.02gを添加する代わりに、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン 0.02gを添加した以外は、実施例1と同様にして撥水性ガラス板を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。得られた撥水性ガラスの水の接触角は108度、曇価は0.2%であった。なお、塗布直後の膜厚(ウェット膜厚)は約45μmであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、1.0mg/m²が含まれていた。

【0039】[実施例5] 実施例1の撥水被覆用溶液の調合において、濃塩酸2gを添加する代わりに、1規定の塩酸を2g添加した以外は、実施例1と同様にして撥水性ガラス板を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。得られた撥水性ガラスの水の接触角は107度、曇価は0.2%であった。なお、塗布直後の膜厚(ウェット膜厚)は約45μmであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、0.9mg/m²が含まれていた。

【0040】[実施例6] エタノール100gにテトラクロロシラン(信越シリコーン製)を0.5gを攪拌しながら添加し30分攪拌し続けて下地処理用溶液を得た。次に「ソルミックスAP7」(エタノール85重量%、i-プロパノール5重量%、n-プロパノール10重量%からなる混合液。日本化成社製)100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.02gを添加し、30分間攪拌し、次いで濃塩酸 2gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。

【0041】洗浄したガラス基板を傾斜角90度（基板面が鉛直）に保持し、基板の表面上に、湿度30%、室温で下地処理用溶液をフローコート法にて塗布し、室温で約1分乾燥させた後、直ちに撥水被覆用溶液をフローコート法（ガラス板傾斜角90度）にて塗布し、室温で約1分乾燥させ、透明な撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスの水の接触角は108度、曇価は0.2%であった。また、実施例1の撥水性ガラス板では、臨界傾斜角は14度を示したのに対し、本実施例の撥水性ガラスでは臨界傾斜角は10度を示し、平滑な下地層があることで臨界傾斜角が低くなり、動的な撥水性に優れることが示された。なお、塗布直後の膜厚（ウェット膜厚）は約45 μ mであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、約0.9mg/m²が含まれていた。

【0042】【実施例7】エタノール・98.6gに、テトラエトキシシラン（信越シリコン製）0.4g、濃塩酸1gを攪拌しながら添加し30分攪拌し続けて、下地処理用溶液を得た。実施例6の下地処理用溶液の代わりに、この下地処理用溶液を用いた以外は実施例6と同様の方法にて撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスの水の接触角は108度、曇価は0.2%であった。また臨界傾斜角は10度を示し、実施例6と同様に動的撥水性能が優れていることが示された。

【0043】【実施例8】2-プロパノール（片山化学製）72.99gにテトラエトキシシラン（信越シリコン製）8.02g、1N塩酸（関東化学製）0.42g、および、水1.69g添加し、50℃で3時間攪拌後、室温でさらに1日攪拌して加水分解させた。この加水分解した液に、粒子直径50nmのコロイダルシリカ（「スノーテックスOUP」、日産化学製、固形分15重量%）16.88g添加し、室温で5時間攪拌した。これに2-プロパノールを添加して、固形分3重量%の凹凸形状下地処理用溶液を得た。

【0044】洗浄したガラス基板の表面上に、下地処理用溶液を湿度25%、室温下でフローコート法（ガラス基板傾斜角90度）にて塗布し、室温で約1分乾燥させた後、直ちに実施例6で調製したものと同一の撥水被覆用溶液をフローコート法（ガラス板傾斜角90度）にて塗布し、室温で約1分乾燥させ、透明な撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスの水の接触角は113度であり、実施例7の値よりも高い接触角を示した。そしてこの撥水性ガラスの曇価は0.2%であった。

【0045】【実施例9】エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン0.001gを添加し、30分間攪拌し、次いで濃塩酸2gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。

【0046】洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下で撥水被覆用溶液をスプレー法にて塗布し、約1000 μ mのウェット厚みの塗膜を得、室温で約3

分乾燥させ、透明な撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスの水の接触角は108度、曇価は0.2%であった。なお、塗布直後の膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、1.1mg/m²が含まれていた。

【0047】【実施例10】エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン0.02gを添加し、30分間攪拌し、次いで1規定塩酸0.5g、水10gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.0021重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、0.005規定の塩酸濃度、11.2重量%の水分濃度を有しており、約2.3のpHを有していた。この撥水被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でフローコート法（ガラス基板傾斜角90度）にて塗布した。塗布直後の膜厚（ウェット膜厚）は約45 μ mであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、約0.9mg/m²が含まれていた。この膜を室温で約1分乾燥させて、透明な撥水性ガラス板を得た。この撥水性ガラス板の水の接触角は106度、曇価は0.3%であった。

【0048】【実施例11】エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン0.02gを添加し、30分間攪拌し、次いで硝酸（70%）1g、水0.4gを攪拌しながら添加し、撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.0021重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、0.18規定の塩酸濃度、0.95重量%の水分濃度を有しており、約0.75のpHを有していた。この撥水被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でフローコート法（ガラス基板傾斜角90度）にて塗布した。塗布直後の膜厚（ウェット膜厚）は約45 μ mであり、膜中には膜1m²あたり、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランがシリカ換算で、約0.9mg/m²が含まれていた。この膜を室温で約1分乾燥させて、透明な撥水性ガラス板を得た。この撥水性ガラス板の水の接触角は107度、曇価は0.3%であった。

【0049】【比較例1】エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン1gを溶解した後、濃塩酸0.2g、水0.2gを混合した溶液を添加し、30分攪拌して撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.1重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランを有している。洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でこの撥水被覆用溶液を綿布に2gつけて、円を描くように約30秒間塗り込

み、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は6.4%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.3%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は107度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。

【0050】【比較例2】トリクロロトリフロロエタン（デュボン製、「フレオンTF」）49.4gと、ヘキサデカン49.4gを混合攪拌後、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン 1.2gを湿度30%RHの下で30分攪拌し、撥水被覆用溶液を得た。洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でこの撥水被覆用溶液を綿布に2gつけて、円を描くように約30秒間塗り込み、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は6.8%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.4%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は107度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。なお、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランの使用量を1.2gに代えて0.012gにした以外は上記と同じ条件で得た撥水性ガラス板については、曇価（ヘイズ率）5.9%を示した。

【0051】【比較例3】エタノール100gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.1gを溶解した後、濃塩酸1.0g、水3.0gを混合した溶液を添加し、30分攪拌して撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。そしてこの被覆用溶液は、シリカ換算で0.01重量%のヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランを有している。洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温でスプレー法にて塗布し、約50 μ mのウェット厚みの塗膜を得て、室温で1分間乾燥させて、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は3.5%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.2%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は108度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。

【0052】【比較例4】エタノール92.5gにヘブ

タデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.5g、およびポリジメチルシロキサン 3.0gを溶解した後、濃塩酸1.0g、水3.0gを混合した溶液を添加し、30分攪拌して撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温でスプレー法にて塗布し約45 μ mのウェット厚みの塗膜を得て、室温で1分間乾燥させて、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は4.0%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.3%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は107度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。

【0053】【比較例5】比較例4で調合した撥水被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でこの撥水被覆用溶液を綿布に2gつけて、円を描くように約30秒間塗り込み、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は6.2%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.3%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は108度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。

【0054】【比較例6】エタノール92.5gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.05g、およびポリジメチルシロキサン 3.0gを溶解した後、濃塩酸1.0g、水3.0gを混合した溶液を添加し、30分攪拌して撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。洗浄したガラス基板の表面上に、湿度30%、室温下でフローコート（ガラス基板傾斜角90度）にて塗布し、室温で1分間乾燥させて、撥水性ガラス板を得た。このガラス板の曇価（ヘイズ率）は3.6%と高い値を示し、透明性が悪かった。エチルアルコールを染み込ませた布でこのガラス板の表面を拭き取ることにより、曇価を0.2%まで減少させて透明性を良くすることができ、このガラス板の水の接触角は108度であったが、拭き取りの作業にはかなりの工数を要した。

40 【0055】

【表1】

フルオロアルキル基含有シリカ化合物(シリカ換算重量% (A))		塩酸(規定)(B)	水(重量%)(C)	その他成分(重量%)	p H	塗布方法
実施例						
1	0.0021	0.19	1.6	—	0.72	フローコート
2	0.0005	0.19	1.6	—	0.72	スプレーコート

15						16
3	0.0042	0.43	3.3	—	0.37	ディップコート
4	0.0019	0.19	1.6	—	0.72	フローコート
5	0.0021	0.019	2.3	—	2.71	フローコート
6	0.0021	0.19	1.6	—	0.72	フローコート
9	0.0001	0.19	2.3	—	0.72	スプレーコート
10	0.0021	0.005	11.2	—	2.3	フローコート
11	0.0021	* 0.17	0.95	—	0.75	フローコート
比較例						
1	0.1	0.002	0.3	—	2.70	塗り込み
2	0.05	—	—	—	—	塗り込み
3	0.01	0.10	3.7	—	1.00	スプレーコート
4	0.05	0.10	3.7	PDMS 3%	1.00	スプレーコート
5	0.05	0.10	3.7	PDMS 3%	1.00	塗り込み
6	0.005	0.10	3.7	PDMS 3%	1.00	フローコート

* ; 硝酸の規定数

PDMS ; ポリジメチルシロキサン

【0056】

【表2】

静的接触角 (度)		曇価 (%)
実施例		
1	107	0.3
2	107	0.3
3	107	0.3
4	108	0.2
5	107	0.2
6	108	0.2
7	108	0.2
8	113	0.2
9	108	0.2
10	106	0.3
11	107	0.3
比較例		
1	107	6.4
2	107	6.8
3	108	3.5
4	107	4.0
5	108	6.2
6	108	3.6

【0057】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、低濃度のフルオロアルキル基含有シラン化合物および高濃度の揮発性の酸を溶媒に溶解したコーティング液を基

材に塗布し、乾燥することにより、残さの残らず、拭き上げ工程を要しない、緻密で強固な撥水膜が被覆された物品が得られる。更に本発明によれば、原料の無駄がないので、製造コストも低減される。

フロントページの続き

(72)発明者 寺西 豊幸
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AA01 AB03 AC11 CA36 DB13
DC12 EA07 EB43 EC07 EC52
4H020 BA36
4H049 VN01 VP01 VQ10 VQ12 VQ21
VR21 VR33 VR43 VU28